

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-128479

(43)公開日 平成 6 年(1994) 5 月10日

(51)Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 L 77/00	K L D	9286-4 J		
C 0 8 K 5/00	K K U	7242-4 J		
9/06				

審査請求 未請求 請求項の数 3 (全 6 頁)

(21)出願番号 特願平4-278716

(22)出願日 平成 4 年(1992)10月16日

(71)出願人 000000033

旭化成工業株式会社

大阪府大阪市北区堂島浜 1 丁目 2 番 6 号

(72)発明者 矢ヶ部 貞行

宮崎県延岡市旭町 6 丁目4100番地 旭化成  
工業株式会社内

(72)発明者 中島 幾敏

宮崎県延岡市旭町 6 丁目4100番地 旭化成  
工業株式会社内

(72)発明者 秋吉 義彦

宮崎県延岡市旭町 6 丁目4100番地 旭化成  
工業株式会社内

(74)代理人 弁理士 小松 秀岳 (外 2 名)

(54)【発明の名称】 ガラス繊維強化黒色ポリアミド樹脂組成物

(57)【要約】

【目的】 ガラス繊維強化ポリアミド樹脂の優れた特長を損なわずに、黒色に着色され、かつ高温下での不凍液に対する耐久性の著しく改善されたガラス繊維強化黒色ポリアミド樹脂組成物を提供する。

【構成】 ポリアミド樹脂 (A) 30~95重量%と平均直径が5~12  $\mu$ mで、かつ、無水マレイン酸と不飽和単量体との共重合体、及びシラン系カップリング剤とを主たる構成成分とする集束剤で表面処理されたガラス繊維 (B) 70~5重量%とからなるガラス繊維強化ポリアミド樹脂100重量部と、アジン系染料 (C) 0.002~2重量部とからなるガラス繊維強化黒色ポリアミド樹脂組成物。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 ポリアミド樹脂(A)30～95重量%と平均直径が5～12 $\mu$ mで、かつ、無水マレイン酸と不飽和単量体との共重合体、及びシラン系カップリング剤とを主たる構成成分とする集束剤で表面処理されたガラス繊維(B)70～5重量%とからなるガラス繊維強化ポリアミド樹脂100重量部と、アジン系染料(C)0.002～2重量部とからなるガラス繊維強化黒色ポリアミド樹脂組成物。

【請求項2】 無水マレイン酸と不飽和単量体との共重合体及びシラン系カップリング剤を主たる構成成分とする集束剤の付着量がガラス繊維に対して0.1～2重量%であることを特徴とする請求項1のガラス繊維強化黒色ポリアミド樹脂組成物。

【請求項3】 アジン系染料(C)がアニリンとニトロベンゼンと塩酸とを主原料とし、酸化第2鉄等を触媒として得られる反応物であることを特徴とするガラス繊維強化黒色ポリアミド樹脂組成物。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明はガラス繊維強化黒色ポリアミド樹脂組成物に関する。更に詳しくは、高温下での自動車不凍液に対する耐久性に優れたガラス繊維強化黒色ポリアミド樹脂組成物に関する。

## 【0002】

【従来の技術】ガラス繊維で強化されたポリアミド樹脂は機械的特性、耐薬品性、耐熱性などに優れ、自動車、電気、機械などの部品として多く使用されている。特に最近、軽量化による燃費向上及び組立工程合理化の観点から、従来金属を使用している自動車部品をガラス繊維強化ポリアミド樹脂に変える動きが顕著になってきている。なかでも、エンジンルーム内に設置され、自動車不凍液と接触するラジエータータンク、ヒータータンク、ウォーターバルブ、ウォーターポンプ等の部品には、カーボンブラックや黒色染料で黒色に着色されたガラス繊維強化ポリアミド樹脂が注目され、相当の実績がある。しかしながら、近年のエンジンの高性能化によるエンジンルーム内温度の上昇と相まって、上記の材料では、高温雰囲気下での長時間の不凍液との接触によって機械的強度が低下してしまう欠点があり、厳しい信頼性の要求される最適な自動車部品材料ではなかった。この欠点を改善するために、カーボンブラック着色ガラス繊維強化ポリアミド樹脂のガラス繊維濃度を高めて、初期の機械的物性を向上させることにより、不凍液に対する劣化寿命を延長させようとの試みがなされるが、この技術ではガラス繊維増量に伴う部品重量の増大をきたし、自動車軽量化の動きに逆行するばかりでなく、成形品の外観が著しく悪くなり、特にラジエータータンクやヒータータンクに適用する場合、樹脂と樹脂、あるいは樹脂と金属とのシール面から不凍液が液洩れするといった問題が新

たに生じる欠点があった。また、耐不凍液性に優れたガラス繊維ポリアミド樹脂を得ることを目的として、ポリアミド樹脂に変性ポリプロピレンを配合したガラス繊維強化ポリアミド樹脂組成物が提案されているが、確かに不凍液に対する耐久性改善には効果が認められるものの、耐熱性低下、特に熱時剛性低下が大きく、自動車エンジンルーム内に搭載される部品用途には問題があった。又、ガラス繊維強化ポリアミド樹脂にポリアミドの末端基との反応が可能な官能基を含有するアルキルアクリレート系コポリマーを微量添加することにより、耐不凍液性を向上させる技術(特開昭60-13845)が提案されている。この技術で得られたガラス繊維強化ポリアミド樹脂組成物をカーボンブラック、アジン系染料等で着色すると、着色しない場合に比べ、高温の不凍液に接触した際のウェルド部強度が低下する問題があり、必ずしも満足されるものではなかった。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】本発明の課題は、ガラス繊維強化ポリアミド樹脂の優れた特長を損なわずに黒色に着色され、かつ、高温下での不凍液に対する耐久性の著しく改善されたガラス繊維強化黒色ポリアミド樹脂組成物を提供することを目的とするものである。

## 【0004】

【課題を解決するための手段】本発明者等は、ガラス繊維強化ポリアミド樹脂で黒色に着色され、高温下における不凍液に対する耐久性の著しく改善されたガラス繊維強化黒色ポリアミド樹脂組成物を開発するため鋭意研究した結果、ポリアミド樹脂に特定のガラス繊維と特定の黒着色剤を配合したガラス繊維強化黒色ポリアミド樹脂組成物が、驚くべきことに、不凍液に対する耐久性改善に大きな効果を発揮するという新たな知見に基づいて本発明を完成させるに至った。

【0005】即ち、本発明はポリアミド樹脂(A)30～95重量%と平均直径が5～12 $\mu$ mで、かつ、無水マレイン酸と不飽和単量体との共重合体及びシラン系カップリング剤とを主たる構成成分とする集束剤で表面処理されたガラス繊維(B)70～5重量%とからなるガラス繊維強化ポリアミド樹脂100重量部と、アジン系染料(C)0.002～2重量部とからなるガラス繊維強化黒色ポリアミド樹脂組成物に関する。

## 【0006】以下本発明を詳しく説明する。

【0007】本発明に使用するポリアミド樹脂(A)としては、一般のポリアミド樹脂を用いることができる。例えば、ジアミンとジカルボン酸との縮合重合で得られるナイロン46、ナイロン66、ナイロン610、ナイロン612、ナイロン6T(ポリヘキサメチレンテレフタルアミド)、ナイロン6I(ポリヘキサメチレンイソフタルアミド)、ラクタムの開環重合で得られるナイロン6、ナイロン12、 $\omega$ -アミノカルボン酸の自己重縮合で得られるナイロン11、及びこれらポリアミドの共

重合物、ブレンド物である。これらポリアミドの分子量については特に限定されないが、通常射出成形などで用いる成形物の製造に使用される分子量範囲のものであれば差し支えない。上記ポリアミドの中で特にナイロン66及びナイロン66と他のポリアミド樹脂（例えばナイロン610、ナイロン612、ナイロン11、ナイロン12、ナイロン6T/66、ナイロン6T/61等）とのブレンド物が特に好ましい。

【0008】本発明に用いる上記(B)成分である特殊なガラス繊維は、平均直径が5~12 $\mu$ m、好ましくは6~11 $\mu$ mである。そして、その表面への集束剤（これにはいわゆるサイジングを目的とした集束成分とポリアミド樹脂との接着性、相溶性を目的とした表面処理剤を含む）の乾燥仕上げ後の最終付着量は、該ガラス繊維重量の0.1~2重量%の範囲とするのが好ましい。付着量が0.1重量%未満だとポリアミド樹脂とガラス繊維の接着性が悪くなり、強度も低下する。また、2重量%を越えると、ガラス繊維が分散せず、得られた成形品にガラス繊維の束が観察され、物性上、好ましくない。

【0009】本発明の集束剤を構成する無水マレイン酸と不飽和単量体との共重合体としては、スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、ブタジエン、イソブレン、クロロブレン、2,3-ジクロロブタジエン、1,3-ペンタジエン、シクロオクタジエン、メチルアクリレート、エチルアクリレート、メチルメタクリレート、エチルメタクリレート等の不飽和単量体と無水マレイン酸との共重合体があげられ、中でも、ブタジエン、スチレンとの共重合体が好ましい。そしてこれら単量体は2種以上併用してもよい。上記無水マレイン酸共重合体は平均分子量2000以上であることが好ましい。又、無水マレイン酸と不飽和単量体との割合は特に制限されない。

【0010】本発明の集束剤を構成するもう一つの成分であるシラン系カップリング剤としては通常ガラス繊維の表面処理に用いられるシラン系カップリング剤がいずれも使用できる。具体的には、 $\gamma$ -アミノプロピルトリエトキシシランなどのアミノシラン、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルトリエトキシシランなどのエポキシシラン、ビニルトリクロロシラン、ビニルトリエトキシシランなどのビニルシランなどが挙げられる。そしてこれらのカップリング剤は1種以上用いることができる。

【0011】上記無水マレイン酸共重合体とシランカップリング剤との使用割合は広範囲にわたって変えるが比較的良好な物性バランスを与えるのは前者100重量部に対して後者0.01~10重量部の割合である。

【0012】無水マレイン酸共重合体とシラン系カップリング剤とは、通常、水性媒体中で混和して、集束剤として用いられるが、更に必要に応じ、界面活性剤、潤滑剤、柔軟剤、帯電防止剤等を加えた成分から、集束剤は構成され、ガラス繊維が作られる工程、あるいは作られた後の工程でガラス繊維に該集束剤が付着させられ表面

処理される。これを乾燥させると、上記共重合体とカップリング剤からなる被覆がガラス繊維表面に形成される。付着量は前述した通り、0.02~2重量%の範囲である。ガラス繊維としては、長繊維タイプ（ガラスロービング）から短繊維タイプ（チョップドストランド）のものが使用できる。

【0013】ここでガラス繊維の平均直径とは電子顕微鏡等によって観察した値であり、集束剤付着量とはガラス繊維の60分間の灼熱後の灼熱減量として計測されるものである。従来ガラス繊維径を13 $\mu$ mから11 $\mu$ m以下に細くした場合、耐不凍液性はわずかに向上するが、顕著でない。しかしポリアミド樹脂に無水マレイン酸共重合体とシラン系カップリング剤とから構成される集束剤で表面処理されたガラス繊維径11 $\mu$ m以下の特定のガラス繊維を混合し、強化すると驚くべきことに耐不凍液性が大幅に改善され、さらにこの系に特定量のアジン系染料を配合すると著しく耐不凍液性が向上する。5 $\mu$ mよりもさらにガラス繊維径を細くしても、耐不凍液性の改善効果は飽和に達し、むしろポリアミド樹脂との混合時に、ガラス繊維がさらに小さく破壊され、繊維長が極短小となるため機械的強度が低下するばかりでなく、ガラス繊維強化ポリアミド樹脂組成物の熔融粘度が著しく高くなって成形流動性が低下し得られた成形品の外観が悪くなる。

【0014】本発明の組成物におけるポリアミド樹脂(A)と特定のガラス繊維(B)との配合割合は、(A)が30~95重量%、好ましくは40~85重量%、(B)が70~5重量%、好ましくは60~15重量%である。ガラス繊維の配合割合が5重量%より少ない場合にはガラス繊維強化ポリアミド樹脂組成物の諸特性が期待される程には改良されず、また70重量%を越えると組成物の成形性が著しく低下し好ましくない。

【0015】本発明で使用するアジン系染料とは、例えばアニリンとニトロベンゼンと塩酸とを主原料とし、酸化第2鉄等を触媒として得られる反応物であり、プラスチック、皮革等の黒着色剤として知られているが、ガラス繊維強化ポリアミド樹脂組成物の耐不凍液性の向上、それも特定のガラス繊維を用いた時のみ、相乗的に耐不凍液性が向上するとは予想もできなかった。アジン系染料としては例えばNYB27620B（山陽化工社製）、Orient Spirit Black SB（オリエント社製）、Spirit Black No. 850（住友化学社製）、Nigrosine Base LK（BASF社製）などの商品名で市販されているものを使用することができる。

【0016】上記したアジン系染料と特定のガラス繊維を組合わせて用いた場合に、不凍液に対する耐久性の著しい改良効果が発現される。その配合量はポリアミド樹脂と特定のガラス繊維とからなるガラス繊維強化ポリアミド樹脂100重量部に対して0.002~2重量部、

好ましくは0.01~1重量部の範囲である。配合量が0.002重量部以下では灰色程度にしか着色されないばかりか、不凍液に対する耐久性の改善効果が認められず、また、2重量部以上では量的効果がなく逆に他の物性を損なうために好ましくない。

【0017】本発明のガラス繊維強化黒色ポリアミド樹脂組成物の調製法には特に制限はなく、例えばポリアミド樹脂とガラス繊維とを熔融混合する際にアジン系染料を添加する方法、あらかじめ調製しておいたガラス繊維強化ポリアミド樹脂にアジン系染料をブレンドして成形する方法、あるいはポリアミド樹脂と相溶性のあるポリマーを用いてアジン系染料のマスターバッチを調製し、それをガラス繊維強化ポリアミド樹脂で希釈して成形する方法等が挙げられる。

【0018】本発明のガラス繊維強化黒色ポリアミド樹脂組成物には、その成形性、物性を損なわない範囲において他の成分、例えば耐熱安定剤、酸化劣化防止剤、光安定剤、滑剤、難燃剤、帯電防止剤、離型剤、可塑剤、無機フィラー、他の樹脂ポリマー等を添加することができる。又、アジン系染料に加えてカーボンブラックを併用して黒着色することもできる。

【0019】

【実施例】次に、実施例によって本発明をさらに詳細に説明する。

【0020】実施例1

無水マレイン酸とブタジエンとの1対1モル比からなる共重合体をアンモニア性水溶液（濃度0.5%）に加えてよく攪拌し、得られた液にγ-アミノプロピルトリエトキシシランを添加混合して、集束剤溶液を調製した。この場合、上記共重合体2重量部に対して上記シラン化合物は0.6重量部の割合で用いた。

【0021】上記集束剤溶液を、熔融紡糸されてフィラメントになってでくる平均直径9μmのガラス繊維に対して、回転ドラムに巻き取られる途中に設けたアプリケーションによってガラス繊維に付着させ、しかる後、乾燥して、上記共重合体およびカップリング剤からなる集束剤で表面処理されたガラス繊維束を得た。この時、集

束剤付着量は0.4重量%である。これを3mmの長さに切断してガラス繊維チョップドストランドを得た。上記ガラス繊維チョップドストランド33重量部とナイロン66ペレット（旭化成製 Rレオナ1300）67重量部とアジン系染料（山陽化工製NYB27620B）0.04重量部とを2軸押出機（池貝鉄工製PCM45）を用いて290℃で熔融混合して、冷却してペレットを得た。得られたペレットを射出成形機を用いて、290℃の温度で物性測定用試験片に成形し、下記に示す方法で諸物性を評価した。その結果を表1に示す。

【0022】(1) 引張試験：ASTM D638

(2) 曲げ試験：ASTM D790

(3) アイゾット衝撃試験：ASTM D256

(4) 耐不凍液性試験：エチレングリコールが主成分である不凍液（トヨタ純正Long Life Coolant）の50容量%水溶液を140℃に加熱し、試験片を所定時間浸漬した後、引張試験を実施した。

【0023】比較例1

アジン系染料を用いなかったこと以外は、実施例1と全く同様にして物性測定用試験片を得て、諸物性を評価した。その結果を表1に示す。

【0024】比較例2

アジン系染料の代わりカーボンブラックを用いた以外は実施例1と全く同様にして物性測定用試験片を得て、諸物性を評価した。その結果を表1に示す。

【0025】実施例2~3、比較例3~4

アジン系染料の量を表1に示す割合したこと以外は、実施例1と全く同様にして物性測定用試験片を得て、諸物性を評価した。その結果を表1に示す。

【0026】実施例4~5、比較例5~6

ガラス繊維の平均直径、集束剤付着量を表1に示すようにしたこと以外は、実施例1と全く同様にして物性測定用試験片を得て、諸物性を評価した。その結果を表1に示す。

【0027】

【表1】

			実施例 1	比較例 1	比較例 2	実施例 2	実施例 3	比較例 3
ガラ ス 織 維	集 束 剤	共重合体 (種類)	MAH/BD (50/50)	MAH/BD (50/50)	MAH/BD (50/50)	MAH/BD (50/50)	MAH/BD (50/50)	MAH/BD (50/50)
		シラン系カプ リノゲル(種)	$\gamma$ -アミノプロピル トリエトキシシラン	$\gamma$ -アミノプロピル トリエトキシシラン	$\gamma$ -アミノプロピル トリエトキシシラン	$\gamma$ -アミノプロピル トリエトキシシラン	$\gamma$ -アミノプロピル トリエトキシシラン	$\gamma$ -アミノプロピル トリエトキシシラン
		付着量(%)	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4
	維	平均直径( $\mu$ m)	9	9	9	9	9	9
		配合量(重量部)	25	25	25	25	25	25
ナイロン 6 6 配合量 (重量部)			75	75	75	75	75	75
着 色 剤	(種類)		アジン系 染料	—	カーボン ブラック	アジン系 染料	アジン系 染料	アジン系 染料
	配合量(重量部)		0.04	—	0.04	0.02	1	0.001
物 性	張力(kg/cm <sup>2</sup> )		1890	1910	1640	1900	1860	1900
	曲力(kg/cm <sup>2</sup> )		2780	2750	2480	2750	2740	2760
	曲力率(kg/cm <sup>2</sup> )		78300	79200	78500	78700	77600	78600
	71/71曲力 (kgcm/cm)		10.4	9.8	6.8	10.0	11.5	9.9
耐 不 凍 液 性	浸漬後 引張強度 (kg/cm <sup>2</sup> )	20時間	950	900	840	940	960	900
		50時間	900	850	800	900	900	860
		100時間	810	770	720	810	820	780
着色性・外観			良好	—	不良	良好	良好	灰色

MAH/BD(50/50):無水マレイン酸/ブタジエン(モル比50/50)の共重合体

9  
(表1のつづき)

			比較例4	実施例4	実施例5	比較例5
ガラス繊維 維	集束剤	共重合体 (種類)	MAH/BD (50/50)	MAH/BD (50/50)	MAH/BD (50/50)	MAH/BD (50/50)
		シラン系カップリング剤(種類)	$\gamma$ -アミノプロピルトリエトキシシラン	$\gamma$ -アミノプロピルトリエトキシシラン	$\gamma$ -アミノプロピルトリエトキシシラン	$\gamma$ -アミノプロピルトリエトキシシラン
		付着量(wt%)	0.4	0.7	0.9	0.4
	平均直径( $\mu$ m)		9	9	6	13
	配合量(重量部)		25	25	25	25
	ナイロン66 配合量(重量部)		75	75	75	75
着色剤	(種類)		アジン系染料	アジン系染料	アジン系染料	アジン系染料
	配合量(重量部)		4	0.04	0.04	0.04
物性	引張強さ(kg/cm <sup>2</sup> )		1750	1920	2080	1720
	曲げ強さ(kg/cm <sup>2</sup> )		2670	2800	2950	2500
	曲げ弾性率(kg/cm <sup>2</sup> )		69800	79400	79100	75600
	74/100伸張率(kg/cm/cm)		9.5	11.0	9.7	8.6
耐凍液性	浸漬後 引張強度(kg/cm <sup>2</sup> )	20時間	900	970	970	800
		50時間	800	920	910	720
		100時間	720	820	820	580
着色性・外観			良好	良好	良好	良好

MAH/BD(50/50):無水マレイン酸/ブタジエン(モル比50/50)の共重合体

【0029】

【発明の効果】本発明のガラス繊維強化黒色ポリアミド樹脂組成物を成形して得られる成形品は、高温下での自動車不凍液に対する耐久性に優れているため、厳しい信

頼性が特に要求されるラジエータータンク、カーヒータータンク、ウォーターバルブ、ウォーターポンプ等の高温不凍液と接する自動車部品材料として最適な材料である。